

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297794

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-114608

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 17.04.2000

(72)Inventor : KOTADO MINORU

FUJII TAKASHI

SHIMA NORIKO

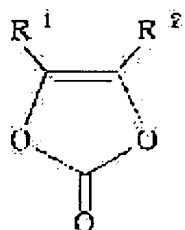
SUZUKI HITOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND ELECTROLYTE USED BY THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell with safety and excellent charging and discharging efficiency and cycle characteristics at high temperature and a long shelf life.

SOLUTION: The nonaqueous secondary cell uses the nonaqueous electrolyte, with flashing point of more than 70° C, containing more than 90 weight % of at least one kind of nonaqueous solvent selected from organic solvents whose relative dielectric constant is more than 25, further, at least one kind of vinylene carbonate compound shown by the formula (I) is added to the above nonaqueous electrolyte. In the formula, R1 and R2, independent with each other, represents hydrogen atom or alkyl group whose number of carbon is 1-4.



(I)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-297794
(P2001-297794A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-114608 (P2000-114608)

(22) 出願日 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 古田 稔

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 藤井 隆

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 稔司

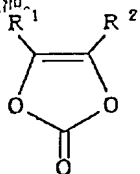
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる電解液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 安全性、充放電効率及び高温下におけるサイクル特性、保存特性の優れた電池の提供。

【解決手段】 比誘電率が2.5以上の有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の非水溶媒を90重量%以上含有し、且つ引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加された非水電解液を用いる非水二次電池。



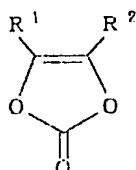
(1)

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、溶質及び非水溶媒からなる非水系電解液とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒を90重量%以上含有し且つ引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化1】



(1)

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【請求項2】 非水溶媒が、比誘電率が25以上で且つ引火点が70℃以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒及び式(1)のビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種からなる請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 式(1)のビニレンカーボネート化合物の添加量が、非水溶媒及び式(1)のビニレンカーボネート化合物の合計量の0.01～10重量%である請求項1又は2に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 比誘電率が25以上の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンから選ばれる請求項1ないし3のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 非水溶媒がエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを20重量%以上含有する請求項1ないし4のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

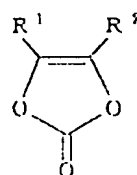
【請求項6】 負極がリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を含む請求項1ないし5のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】 負極材が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.34nmである黒鉛系炭素材料を含む請求項1ないし6のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項8】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、非水系電解液が溶質と非水溶媒からなり、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒を90重量%以上含有し且つ引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなることを特徴とする非

水系電解液。

【化2】



(1)

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液に関する。詳しくは、特定の非水溶媒にビニレンカーボネート化合物を添加してなる電解液を用いる非水系電解液二次電池及びそれに用いる電解液に関する。本発明の二次電池は安全性に優れ、充放電効率及び高温下におけるサイクル特性、保存性にも優れている。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の需要が高まってきている。更に、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の一層の向上も要望されている。従来、金属リチウムを負極とする二次電池は、高容量化を達成できる電池として古くから盛んに研究が行われているが、金属リチウムが充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長し、最終的には正極に達して、電池内部において短絡が生じてしまうことが実用化を阻む最大の技術的な課題となっていた。

【0003】これに対しては負極に、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。特に人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

【0004】上記炭素質材料を使用するリチウム二次電池においては、非水電解液の高誘電率溶媒として通常、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の環状カーボネートが広く用いられている。コークス等の非黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒が好適に用いることができる。一方、黒鉛系炭素質材料を単独で、或いは、リチウムを吸蔵・放出可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒を用いると、充電時に電極表面でプロピレンカーボネートの分解反応が激しく進行して、黒鉛電

極への円滑なリチウムの吸蔵・放出が不可能になる。

【0005】一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液ではエチレンカーボネートが高誘電率溶媒として多用されているが、電解液の分解によるサイクル特性の低下等の問題については十分であるとは言えない。更に、エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が36.4℃と高いため単独で用いられることはなく、一般に低粘度溶媒と混合して用いられる。このような理由により、黒鉛系負極を用いるリチウム二次電池用電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒等が通常用いられているが、低粘度溶媒は一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると電解液の性能面では良好であるが溶媒の引火点が低下する問題があり、逆に少量しか添加しないと低温での電気伝導率及び粘度の面で問題がある。

【0006】このような状況において、特開平8-45545号公報には、負極に黒鉛系炭素材料を用いた非水系電解液電池において、ビニレンカーボネート及びその誘導体を含む電解液が提案されている。また、特開平11-283667号公報には、リチウムマンガ酸化物から成る負極と、黒鉛系炭素材料から成る負極を用いたリチウムイオン電池において、プロピレンカーボネートとビニレンカーボネートとが含まれる電解液が提案されている。しかしながら、低沸点溶媒である鎖状カーボネートを大量に混合使用されているので、上述の課題を解消するものではない。

【0007】一方、環状エステルであるγ-ブチロラクトン等は、高い比誘電率を有すると共に、凝固点も低く、低粘度溶媒を混合することなく用いることが可能であるが、γ-ブチロラクトン系の電解液も、充電時に黒鉛電極表面でγ-ブチロラクトンの分解反応が進行し、電池としての特性の悪化が問題である。特開平11-31525号公報には、負極に黒鉛系炭素材料を用いた非水系電解液二次電池におけるγ-ブチロラクトンの分解を抑えるために、γ-ブチロラクトンを主成分とし、副成分として15～35容量%程度のエチレンカーボネートを含み、更に実用的にはジエチルカーボネートを16容量%以上含む組成である電解液の溶媒が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記公報に提案されている電解液については、それなりの効果は見られるものの更なる改良が望まれている。本発明は、引火点の比較的高い、比誘電率が25以上の非水系溶媒を主たる溶媒として使用した場合においても、良好な電池特性を発揮できる非水系電解液二次電池及びそれに用いる電解液を提供することを目的とする。

【0009】

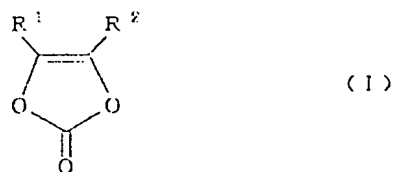
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、非水系電解液二次電池の電解液の溶媒として、特定の非水溶媒を用い、更にこれに特定のビニレンカーボネート化合物を添加して使用することにより、充放電効率が高く、且つサイクル特性も優れ、更に安全性も向上した二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の要旨は、

1. 負極と、正極と、溶質及び非水溶媒からなる非水系電解液とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒を90重量%以上含有し且つ引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなることを特徴とする非水系電解液二次電池

【0011】

【化3】

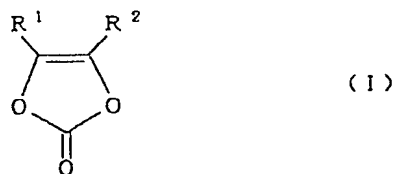


【0012】(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【0013】2. リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、非水系電解液が溶質と非水溶媒からなり、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒を90重量%以上含有し且つ引火点が70℃以上であり、更に該非水溶媒に下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなることを特徴とする非水系電解液

【0014】

【化4】



【0015】(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)、にある。

【0016】なお、本発明の二次電池に用いられる非水溶媒は、比誘電率25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒に式(1)のビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなることが好ましい。添

加されている式(1)のビニレンカーボネート化合物の量は、該非水溶媒と式(1)のビニレンカーボネート化合物の合計量に基づいて、0.01~10重量%であるのが好ましい。更に、本発明の二次電池に用いられる負極は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質物を含有するものが好ましい。

【0017】

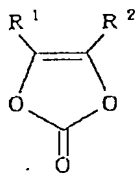
【発明の実施の形態】本発明の非水系電解液二次電池は、負極と、正極と、溶質及び比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒を90重量%含有し且つその引火点が70℃以上であり、更に式(1)のビニレンカーボネート化合物の少なくとも一種が添加されてなる非水溶媒からなる非水系電解液とを少なくとも備えたものである。

【0018】本発明で用いられる比誘電率25以上の溶媒については特に限定されるものではないが、その具体例としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられ、中でもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンが好ましい。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよく、組み合わせは特に制限されない。

【0019】本発明で用いられる非水溶媒には、下記一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物が添加される。

【0020】

【化5】



(1)

【0021】(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)

【0022】式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 R^1 及び R^2 が炭素数1~4のアルキル基である場合、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。そして、このような式(1)のビニレンカーボネート化合物の具体例としては、例えばビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等を挙げることができる。

【0023】中でもビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。これらは二種以上混合して用

いてもよい。本発明で使用する式(1)のビニレンカーボネート化合物の添加量は、好ましくは、非水溶媒と一般式(1)で表されるビニレンカーボネート化合物の合計量に基づいて、0.01~10重量%であり、更に好ましくは、0.1~7重量%であり、特に0.5~5重量%が好ましい。

【0024】本発明で使用する非水溶媒には、比誘電率が25以上の溶媒が90重量%以上含有される。本発明においては、非水溶媒が比誘電率が25以上の溶媒に式(1)のビニレンカーボネートが添加されているものが好ましい。更に、非水溶媒には、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを20重量%以上含有する組成であるものが好ましい。またエチレンカーボネートは多量に含有させると、低温特性が低下するので、非水溶媒中70重量%以下、好ましくは、50重量%以下にするのが好ましい。

【0025】また、本発明においては、非水溶媒が、比誘電率が25以上で且つ引火点が70℃以上の溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒の使用が好ましいが、混合非水溶媒としての引火点が70℃以上となる組み合わせであれば、上記以外の非水溶媒、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*n*-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキル(炭素数1~4のものが好ましい)カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル等、スルホラン、ジエチルスルホン、エチレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、プロパンスルホン等の含硫黄有機溶媒、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の含硫黄有機溶媒等を添加可能である。

【0026】本発明で使用する電解液には、溶質としてリチウム塩を用いる。使用し得るリチウム塩は、電解液の溶質として使用し得るものであればその種類は特に制限されない。例えば $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ から選ばれる無機リチウム塩や $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩を用いることができる。中でも $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を用いることが好ましい。これらのリチウム塩は二種類以上混合して用いてもよい。電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5~3.0モル/リットルであることが望ましい。0.5モル/リットル未満もしくは3.0モル/リットルを超えると、電解液の電気伝導率が低くなって、電池の性能が低下する傾向にある。

【0027】本発明の電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素質物を含有するものが好ましい。該炭素質物の具体例としては、例えば

様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面を処理を施した材料が使用される。

【0028】これらの黒鉛系炭素材料は、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）は0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるものが好ましく、0.5重量%以下であるものがより好ましく、0.1重量%以下であるものが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ（Lc）は30nm以上であるものが好ましく、50nm以上であるものがより好ましく、100nm以上であるものが特に好ましい。

【0029】また、レーザー回折・散乱法による炭素質物のメジアン径は、1～100 μ mであるものが好ましく、3～50 μ m以下であるものがより好ましく、5～40 μ mであるものが更に好ましく、7～30 μ mであるものが特に好ましい。BET法比表面積は、0.3～25.0m²/gであるものが好ましく、0.5～20.0m²/gであるものがより好ましく、0.7～15.0m²/gであるものが更に好ましく、0.8～10.0m²/gであるものが特に好ましい。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークP_a（ピーク強度I_a）及び1350～1370cm⁻¹の範囲のピークP_b（ピーク強度I_b）の強度比R=I_b/I_aは0～1.2が好ましく、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅は26cm⁻¹以下、特に25cm⁻¹以下であるものが好ましい。

【0030】これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な負極材を更に混合して用いることもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材としては、酸化錳、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いてもよい。

【0031】これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0032】電極の製造に用いられる結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例として

は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0033】増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0034】本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要なに応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

【0035】正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【0036】負極、正極及び非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0037】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0038】（実施例1）正極活物質としてLICOO₂ 85重量部にカーボンブラック6重量部、ポリフッ化ビニリデンKF-1000（呉羽化学社製、商品名）9重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直

径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。負極活物質として、X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nm、晶子サイズ(Lc)が、100nm以上(652nm)、灰分が0.07重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が12 μ m、BET法比表面積が7.5m²/g、アルゴンイオンレーザーを用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)及び1350~1370cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aが0.12、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が19.9cm⁻¹である天然黒鉛粉末NG-7(関西熱化学社製、商品名)95重量部にポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 μ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0039】電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶質として用い、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物(1:1容量比)98重量%にビニレンカーボネートを2重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。これらの正極、負極、電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかして密封し、コイン型電池を作製した。

【0040】(比較例1)プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物(1:1容量比)に、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0041】(実施例2)エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンの混合物(1:1容量比)98重量%にビニレンカーボネートを2重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0042】(比較例2)エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンの混合物(1:1容量比)に、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0043】(実施例3)プロピレンカーボネートと γ -ブチロラクトンの混合物(1:1容量比)98重量%にビニレンカーボネートを2重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコ

イン型電池を作製した。

【0044】(比較例3)プロピレンカーボネートと γ -ブチロラクトンの混合物(1:1容量比)に、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0045】(実施例4)プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物(1:1容量比)98重量%に4,5-ジメチルビニレンカーボネートを2重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。上記実施例1~4及び比較例1~3で作製した電池を、25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行った。実施例1~3に用いた電解液の20℃と-30℃での電気伝導度を表1に示す。なお、電気伝導度の測定は、電気伝導度計(東亜電機社製、CM-30S)を用いて測定した。それぞれの電池における1サイクル目の負極重量当りの放電容量及び充放電効率を表2に示す。ここで、充放電効率は以下の式から求めたものである。

【0046】

$$\text{【数1】 充放電効率(\%)} = \left[\frac{\text{(放電容量)}}{\text{(充電容量)}} \right] \times 100$$

【0047】表1、2より比較例の場合、過度の電解液の分解が進行するために、容量、効率共に十分ではないが、本実施例の電解液は-30℃においても凝固することなく、比較的高い伝導度を有し、電池とした場合の、容量、充放電効率も優れている。

【0048】

【表1】

表1

	電気伝導度(mS/cm)	
	20℃	-30℃
実施例1	6.2	1.1
実施例2	9.1	2.6
実施例3	8.1	2.3

【0049】

【表2】

表2

	1サイクル目容量 mAh/g	1サイクル目効率 %
実施例1	271	80.5
実施例2	301	83.8
実施例3	295	81.3
実施例4	277	78.0
比較例1	208	57.5
比較例2	218	70.9
比較例3	172	62.0

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、安全性に優れ、充放電効率及び高温下においてもサイクル特性、保存特性の優れた電池を作製することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 島 紀子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 鈴木 仁

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ12 AK03

AL07 AM03 AM05 AM07 BJ03

BJ12 DJ17 HJ01 HJ02 HJ04

HJ14 HJ20

5H050 AA02 AA05 AA07 AA08 AA09

AA10 AA15 BA17 CA08 CB08

DA03 DA09 EA27 FA02 FA19

HA01 HA02 HA04 HA13 HA14

HA19